



# 一 近代氢原子观的回顾

## 1 氢原子光谱的实验规律

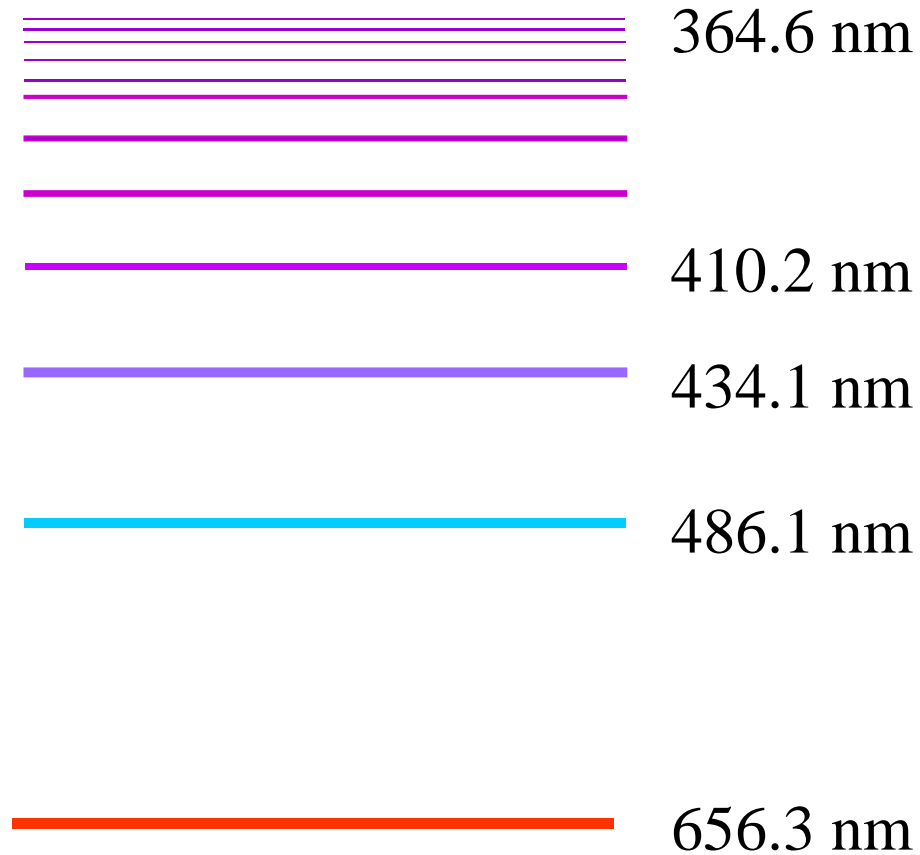
◆ 1885 年瑞士数学家巴耳末发现氢原子光谱可见光部分的规律：

$$\lambda = 365.46 \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \text{ nm}, \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

巴耳末系  $\sigma = \frac{1}{\lambda} = R(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}), \quad n = 3, 4, \dots$



## 氢原子光谱的巴耳末系





◆ 1890 年瑞典物理学家里德伯给出氢原子光谱公式

$$\text{波数 } \sigma = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\left[ \begin{array}{l} n_f = 1, 2, 3, 4, \dots, n_i = n_f + 1, n_f + 2, n_f + 3, \dots \\ \text{里德伯常数 } R = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \end{array} \right]$$



### 2 卢瑟福的原子有核模型

- ◆ 1897年， J.J.汤姆孙发现电子.
- ◆ 1903年， 汤姆孙提出原子的“葡萄干蛋糕模型”或“布丁模型”.
- ◆ 卢瑟福的原子有核模型（行星模型）

原子的中心有一带正电的原子核，它几乎集中了原子的全部质量，电子围绕这个核旋转，核的尺寸与整个原子相比是很小的.



### 卢瑟福 (E.Rutherford, 1871—1937)



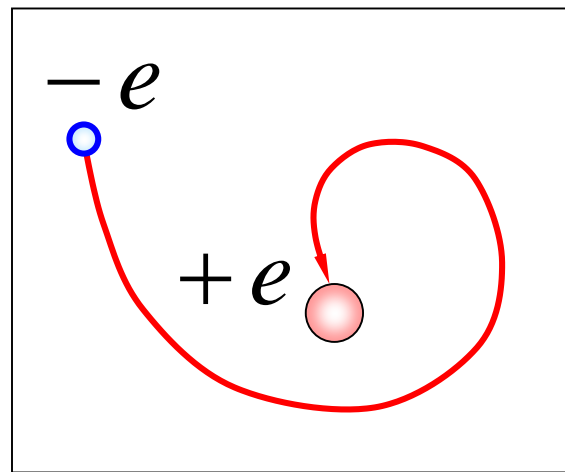
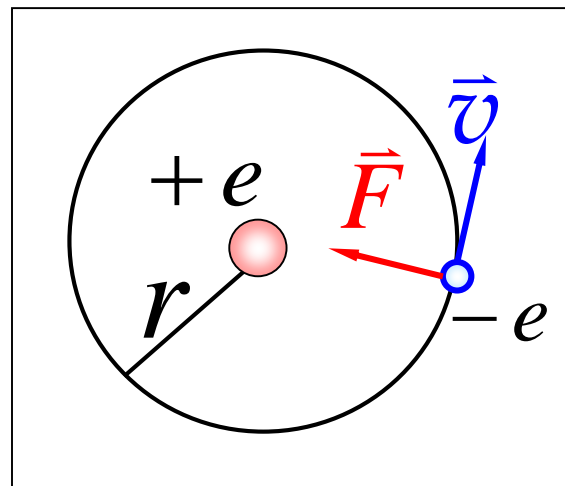
英国物理学家. 1899年发现铀盐放射出 $\alpha$ 、 $\beta$ 射线, 提出天然放射性元素的**衰变理论和定律**.

根据 $\alpha$ 粒子散射实验, 提出了原子的**有核模型**, 把原子结构的研究引上了正确的轨道, 因而被誉为原子物理之父.

### 3 经典有核模型的困难

◆ 原子不断向外辐射能量，能量**逐渐**减小，电子旋转的频率也逐渐改变，发射光谱应是**连续谱**；

◆ 由于原子总能量减小，电子将逐渐的接近原子核而后相遇，原子不稳定。





### 玻尔 (Bohr . Niels 1885—1962)



丹麦理论物理学家，现代物理学的创始人之一。

在卢瑟福原子有核模型基础上提出了关于原子稳定性和量子跃迁理论的三条假设，从而完满地解释了氢原子光谱的规律。

1922年玻尔获诺贝尔物理学奖。



## 二 氢原子的玻尔理论

### 1 玻尔的氢原子理论

1913年玻尔在卢瑟福的原子结构模型的基础上，将量子化概念应用于原子系统，提出三条假设：

(1) 定态假设

(2) 量子条件

(3) 频率条件

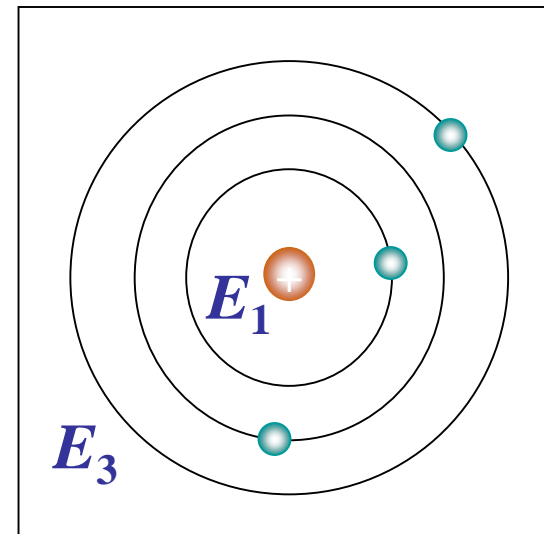




## (1) 定态假设

电子在原子中可以在一些特定的圆轨道上运动而不辐射电磁波，这时，原子处于稳定状态，简称**定态**。

与定态相应的能量分别为  $E_1, E_2 \cdots$ ，  
 $E_1 < E_2 < E_3$





## (2) 量子化条件

电子以速度 $v$ 在半径为 $r$ 的圆周上绕核运动时，只有电子的角动量 $L$ 等于 $h/2\pi$ 的整数倍的那些轨道才是稳定的。

$$L = mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

$$n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{主量子数}$$

p.358 例2

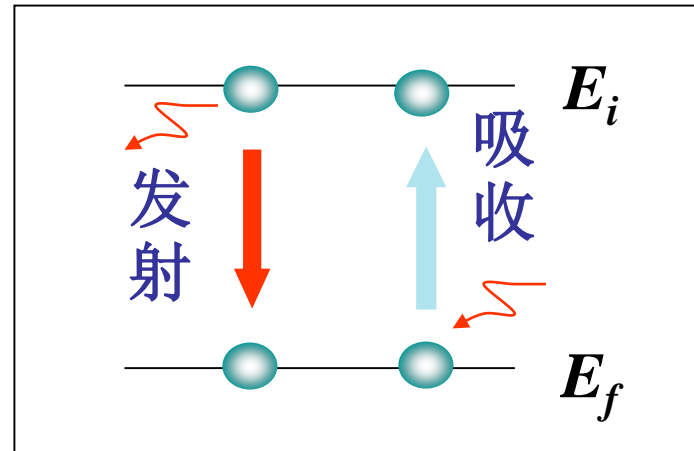
$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad 2\pi r = n\lambda$$



## (3) 频率条件

当原子从高能级 $E_i$ 的定态跃迁到低能级 $E_f$ 的定态时，要发射频率为 $\nu$ 的光子。

$$h\nu = E_i - E_f$$

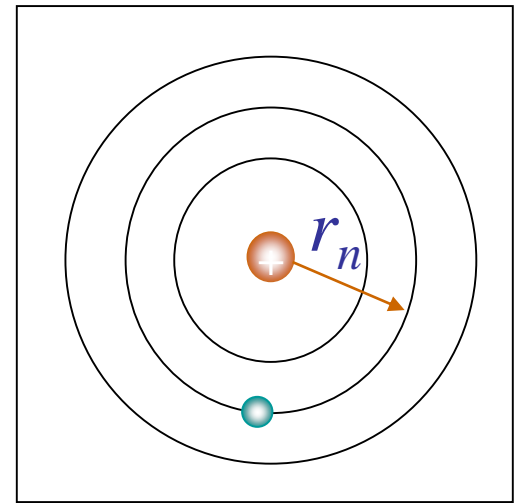




## 2 氢原子轨道半径和能量的计算

### (1) 轨道半径

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{经典力学: } \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_n^2} = m \frac{v_n^2}{r_n} \\ \text{量子化条件: } m v_n r_n = n \frac{h}{2\pi} \end{array} \right.$$



$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 = r_1 n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$



$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} n^2 = r_1 n^2 \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$n = 1, \text{ 玻尔半径 } r_1 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$$

### (2) 能量

第  $n$  轨道电子总能量:

$$E_n = \frac{1}{2} m v_n^2 - \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_n}$$



$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

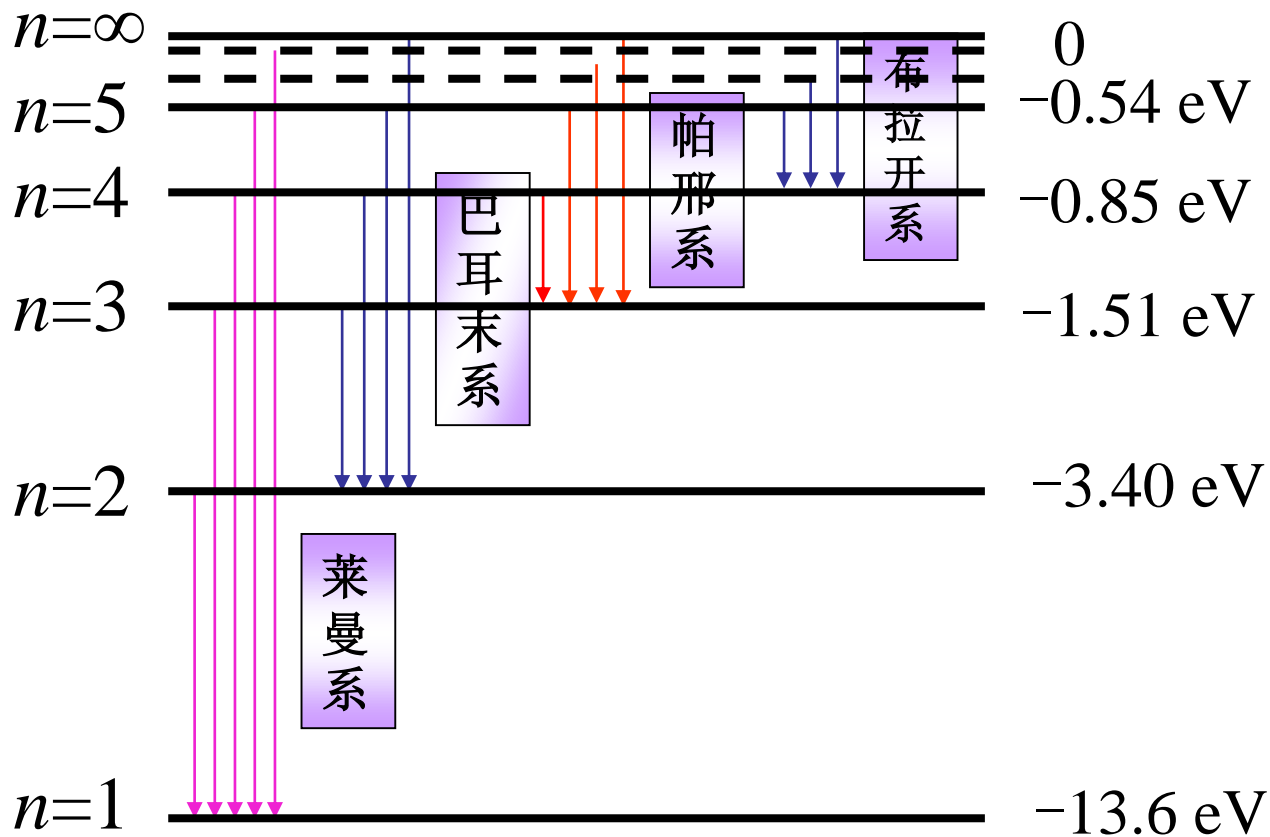
**基态**能量 ( $n=1$ )

$$E_1 = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -13.6 \text{ eV (电离能)}$$

**激发态**能量 ( $n > 1$ )  $E_n = E_1 / n^2$



## 氢原子能级跃迁与光谱图





### 3 玻尔理论对氢原子光谱的解释

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad h\nu = E_i - E_f$$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right), \quad n_i > n_f$$

$$\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1} \approx R \quad (\text{里德伯常数})$$





## 三 氢原子玻尔理论的意义和困难

### 1 意义

(1) 说明原子能级的存在(原子能量量子化).

#### 15-5\* 弗兰克-赫兹实验

1914年, 弗兰克-赫兹实验证实原子分立能级的存在, 弗兰克和赫兹也因此而同获1925年诺贝尔物理学奖.

(2) 提出定态和角动量量子化的概念.

(3) 解释了氢原子及类氢离子光谱规律.



### 2 缺陷

(1) 无法解释比氢原子更复杂的原子.

(2) 微观粒子的运动视为有确定的轨道.

(3) 对谱线的强度、宽度、偏振等一系列问题无法处理.

(4) 半经典半量子理论, 既把微观粒子看成是遵守经典力学的质点, 同时, 又赋予它们量子化的特征.



# 一 氢原子的薛定谔方程

氢原子中电子的势能函数

$$E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

定态薛定谔方程为

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi = 0$$

球坐标系里分离变量法求解

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$$



## 二 量子化条件和量子数

在球坐标系里，求解薛定谔方程时可得以下一些量子数及量子化特性

### 1 能量量子化和主量子数

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_1 \quad n = 1, 2, 3, \dots \text{为主量子数}$$

$$E_1 = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} = -13.6 \text{ (eV)}$$



## 2 角动量量子化和角量子数

电子绕核运动时的角动量为：

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$  为角量子数

例如， $n=2$ 时， $l=0, 1$ 相应的

$$L=0 \quad L = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$$



### 3 角动量空间量子化和磁量子数

当氢原子置于外磁场中，角动量 $L$ 在空间取向只能取一些**特定的方向**， $L$ 在外磁场方向的投影必须满足量子化条件

$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi}$$

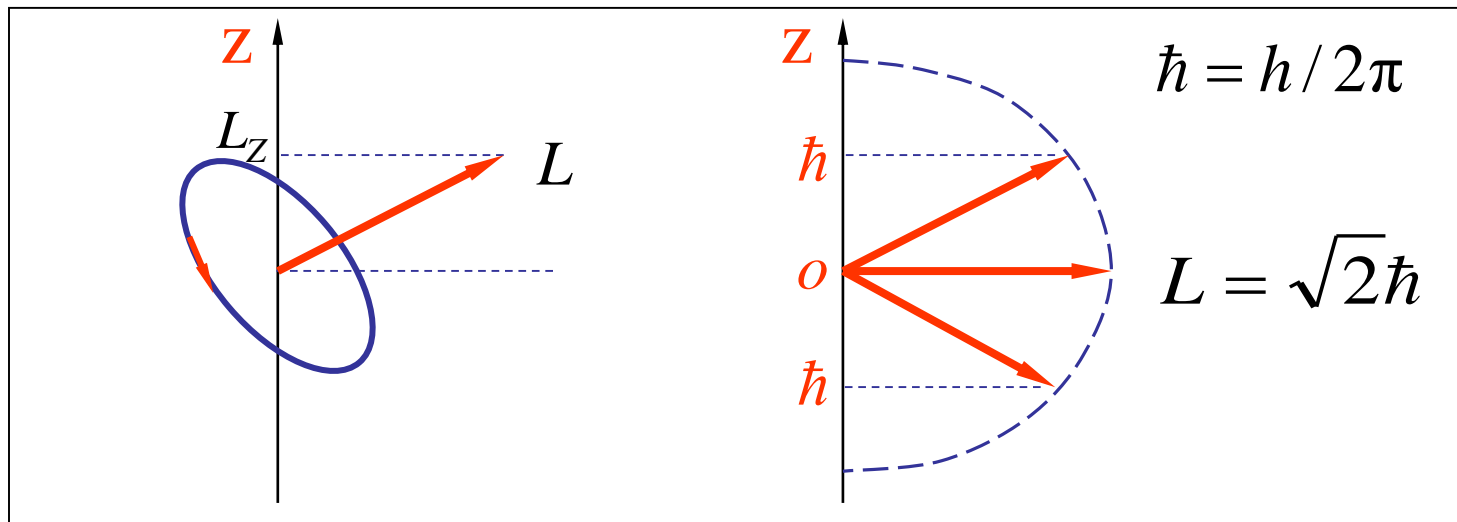
$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l \quad \text{磁量子数}$$



例如,  $l = 1$  时,

$$L = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} = \sqrt{2} \frac{h}{2\pi}$$

磁量子数  $m_l = 0, \pm 1$ , 相应的  $L_z = 0, \frac{h}{2\pi}, -\frac{h}{2\pi}$





#### 4 电子的自旋和自旋磁量子数 (←Dirac eq.)

自旋角动量  $S = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi}$

式中自旋量子数  $s = \frac{1}{2}$  , 即  $S = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{h}{2\pi}$

自旋角动量在外磁场方向上只有两个分量:

$$S_z = m_s \frac{h}{2\pi}$$

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \quad m_s \text{称为自旋磁量子数}$$

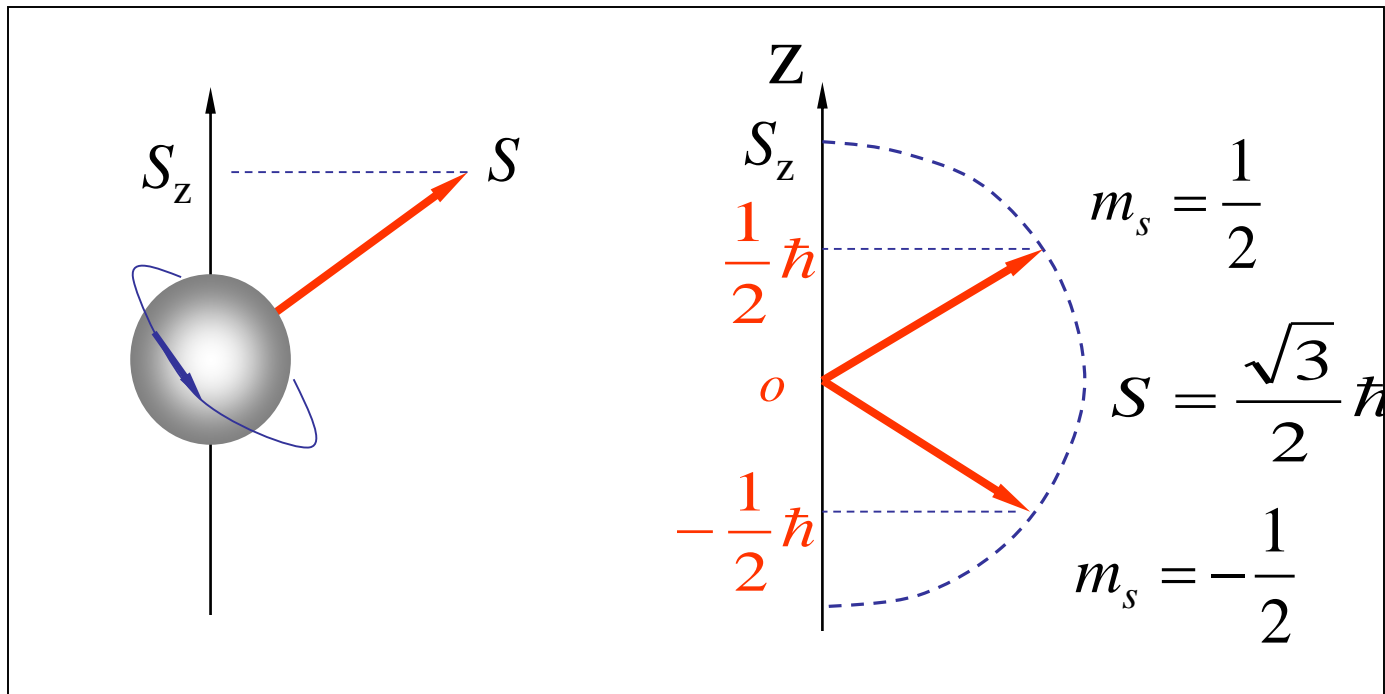




$$m_s = \pm \frac{1}{2}$$

$$S_z = \pm \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$$

电子的自旋角动量和自旋磁量子数





## 5 小结

原子中的电子的运动状态可由四个量子数  $(n, l, m_l, m_s)$  来表示。

- ◆ 主量子数  $n$  决定电子的能量
- ◆ 角量子数  $l$  决定电子的轨道角动量
- ◆ 磁量子数  $m_l$  决定轨道角动量的方向
- ◆ 自旋量子数  $m_s$  决定自旋角动量的方向



## 三 基态径向波函数和电子分布概率

### 1 氢原子的基态能量

处于基态时  $n = 1$   $l = 0$

径向波函数方程

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{8\pi^2 m r^2}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) = 0$$

解为  $R = C e^{-r/r_1}$



其中  $r_1^2 = -h^2 / (8\pi^2 mE)$

将解代入方程  $\left( \frac{8\pi^2 m e^2}{4\pi\epsilon_0 h^2} - \frac{2}{r_1} \right) r = 0$

得  $r_1 = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi m e^2} = 0.0529 \text{ nm}$

$$E = -\frac{h^2}{8\pi^2 m r_1^2} = -13.6 \text{ eV}$$



## 2 基态径向波函数

$$R = Ce^{-r/r_1}$$

电子出现在体积元 $dV$ 的概率为：

$$|\Psi|^2 dV = |R|^2 |\Theta|^2 |\Phi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

令沿径矢的概率密度为  $p$ ，则电子出现在距核  $r \rightarrow r+dr$  的概率为

$$pdr = |R|^2 r^2 dr \int_0^\pi |\Theta|^2 \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} |\Phi|^2 d\varphi$$



由归一化条件  $pdr = |R|^2 r^2 dr$

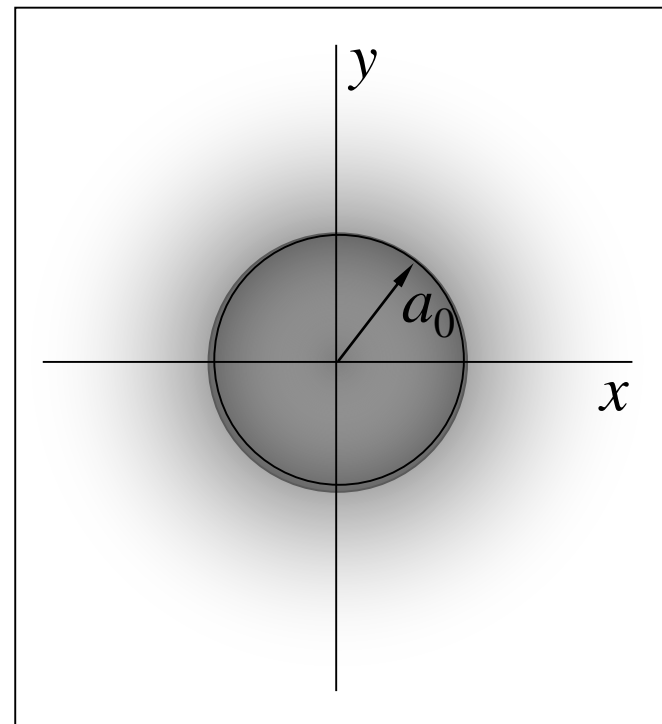
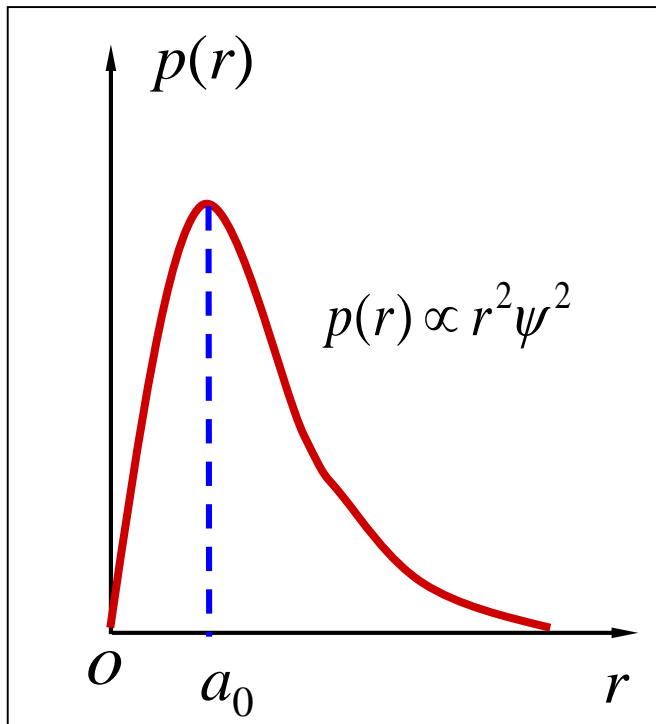
$$\int_0^\infty pdr = \int_0^\infty |R|^2 r^2 dr = 1 \quad \because R = Ce^{-r/r_1}$$

$$\int_0^\infty C^2 e^{-2r/r_1} r^2 dr = 1 \quad \text{得} \quad C = \left( \frac{4}{r_1^3} \right)^{1/2}$$

基态径向波函数为  $R(r) = \left( \frac{4}{r_1^3} \right)^{1/2} e^{-r/r_1}$



## 3 电子的分布概率





## 1 电子壳层

- (1) 多电子原子中，电子的分布是分层次的；
- (2) 壳层由主量子数 $n$ 来区分， $n$ 越小，原子能级越低；
- (3) 每一壳层上只能容纳一定数量的电子。





## 2 泡利不相容原理

在一个原子中，不可能有两个或者两个以上的电子具有完全相同的量子态，也就是说，任何两个电子，不可能有完全相同的一组量子数  $(n, l, m_l, m_s)$  .



当主量子数 $n$ 给定时， $l$ 的可能值为 $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ ，共有 $n$ 个值；

当 $l$ 给定时， $m_l$ 的可能值为 $-l, (-l+1), \dots, 0, \dots, (+l-1), +l$ ，共有 $2l+1$ 个可能值；

当 $n, l, m_l$ 都给定时， $m_s$ 可取 $+1/2$ 或 $-1/2$ 两个值。

能级 $n$ 的量子态数为：
$$z_n = \sum_{l=0}^{n-1} 2(2l+1) = 2n^2$$



## \*15-10 多电子原子中的电子分布

$n$	$l$ $s$	$1$ $p$	$2$ $d$	$3$ $f$	$4$ $g$	$5$ $h$	$6$ $i$	$2n^2$
1 K	2(1s)							2
2 L	2(2s)	6(2p)						8
3 M	2(3s)	6(3p)	10(3d)					18
4 N	2(4s)	6(4p)	10(4d)	14(4f)				32
5 O	2(5s)	6(5p)	10(5d)	14(5f)	18(5g)			50
6 P	2(6s)	6(6p)	10(6d)	14(6f)	18(6g)	22(6h)		72
7 Q	2(7s)	6(7p)	10(7d)	14(7f)	18(7g)	22(7h)	26(6i)	98



### 3 能量最小原理

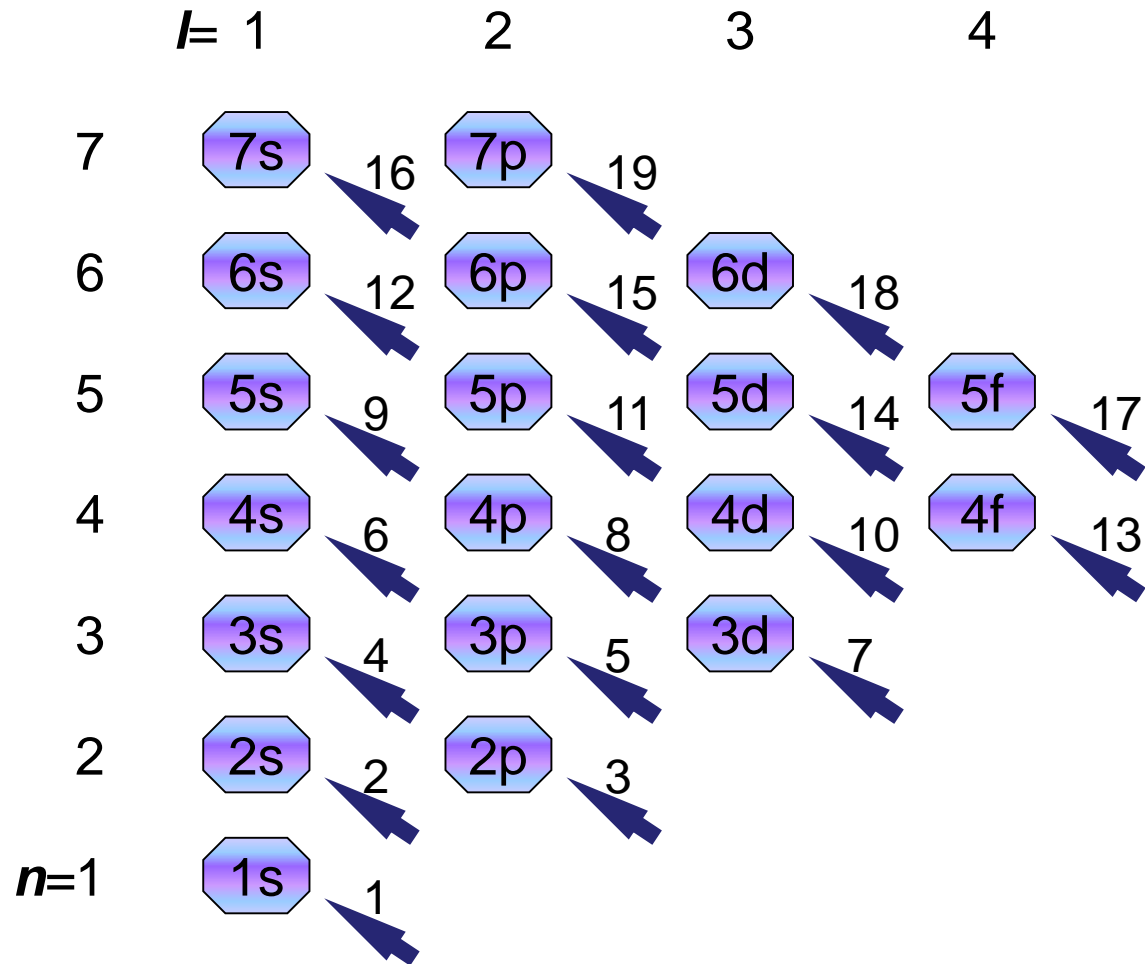
(1) 在原子系统中，每个电子趋向于占有最低的能级；

(2) 原子中电子能量最小时，整个原子的能量最低，原子处于基态；

(3) 原子中所有电子总是从低能级向高能级依次排列。



# \*15-10 多电子原子中的电子分布





◆1869-1871年俄国化学家门捷列夫，按原子序数得到元素周期表；

◆利用泡利不相容原理和能量最小原理得到原子序数36以前的元素的电子组态分布. p.389 表15-5